



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

KURITA, Tomoharu et al.

Serial No.: 09/921,358

Art Unit: 1773

Filed: August 2, 2001

Examiner: Kevin R. Kruer

For: FLEXIBLE METAL-CLAD LAMINATE AND PROCESS FOR PREPARING  
THE SAME

DECLARATION

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D. C. 20231

SIR:

I, Tomoharu KURITA declare that:

1) I was born in 1963. I graduated in March, 1988 from Tokyo University of Agriculture and Technology, Faculty of Engineering, Department of Polymer Engineering.

2) I have been employed by Toyo Boseki Kabushiki Kaisya since 1988. Since 1988, I have been engaged in the designing of polyamide-imide resins and polyimide resins, and also in the development of flexible metal-clad laminate using such resins.

3) In order to demonstrate the advantage of the present invention and the difference between the present invention and the cited prior art references, the following experiments were carried out under my direction and supervision.

4) These experiments were carried out at Research Center of Toyo Boseki Kabushiki Kaisya, located at 2-2-8, Katata, Otsu, Shiga, Japan, from May 30 to June 1, 2005.

### Experiments

#### **(1) Preparation of a polyamide-imide precursor solution**

A polyamide-imide precursor solution (a clear amber solution) was prepared following the procedure of Example X of Frost (column 8, lines 33 to 42).

#### **(2) Preparation of a flexible metal-clad laminate (Heat-treatment step)**

Flexible metal-clad laminates were prepared using the polyamide-imide precursor solution obtained in (1) above and copper foils (trade name "BHY-02-BT", manufactured by JAPAN ENERGY CORPORATION) having a surface roughness Ra of 0.35  $\mu\text{m}$  and thickness of 18  $\mu\text{m}$ , under the heat-treatment conditions of Frost. Based on the disclosure "baking at 200°C for several hours" (column 8, line 43 of Frost), two types of heat treatments were conducted: one at 200°C for two hours (case 1) and one at 200°C for ten hours (case 2).

More specifically, the polyamide-imide precursor solution was applied to the copper foils and the coatings were dried at 100°C for 5 minutes, and the resulting laminates were subjected to the heat-treatment at 200°C for two hours (case 1) or at 200°C for ten hours (case 2), thereby forming flexible metal-clad laminates.

**(3) Measurement of insoluble content**

The insoluble content of the flexible metal-clad laminate produced in (2) above was measured in accordance with the description on page 37, line 12 to page 38, line 12 of the English specification of this application.

**(4) Measurement of curling**

The radius of curvature of the flexible metal-clad laminate produced in (2) above was measured in accordance with the description on page 38, lines 13 to 25 of the English specification of this application.

**(5) Measurement Results**

Table A

Heat-treatment conditions	N-methyl-2-pyrrolidone-insoluble content	Radius of curvature
200°Cx2 hours (case 1)	0%	7.0 mm
200°Cx10 hours (case 2)	0%	7.0 mm

Consideration

As seen from Table A, a resin film prepared using the polyamide-imide precursor solution under the heat-treatment conditions of Example X of Frost (200°Cx2 hours and 200°Cx10 hours) had an insoluble content of 0%.

As seen from Table A, a flexible metal-clad laminate prepared using the polyamide-imide precursor solution under the heat-treatment conditions of Example X of Frost (200°Cx2 hours and 200°Cx10 hours) sharply curled and had a radius of

curvature of 7.0 mm.

I, the undersigned, declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Date: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Tomoharu Kurita

English Translation of  
"2.2 Macrogelation"  
of Guide for Epoxy Resin  
(Nyumon Epoxy Resin),  
New Polymer Library 25  
(Shin Kobunshi Bunko 25), pp. 156-157

## 2.2 Macrogelation

Fig. 5.23 shows the change in yield of the soluble portion (sol) and insoluble portion (gel) as curing progresses. Initially, an increasing sol yield is observed, which is believed to correspond to the increase of microgel formed. After a certain point of time, however, the sol yield begins to decrease, and simultaneously, gel, which had not been present, begins to be formed and increases in amount with time. The point at which gel formation begins is the morphological gel point ( $P_{cr}$  in Fig. 5.23). Gel formation means the growth from microgel to macrogel. Fig. 5.24 schematically shows the course of formation of a gel polymer from the starting material system via microgel and macrogel in glyptal resin, which is not an epoxy resin but is relatively similar. In this figure, the chemical gel point (theoretical gel point) and physical gel point (morphological gel point) are distinct from each other. The chemical gel point with respect to a homogeneous system is a theoretically calculated value, and is different from the physical gel point, which is actually observed. This difference is clearly due to microgel formation.

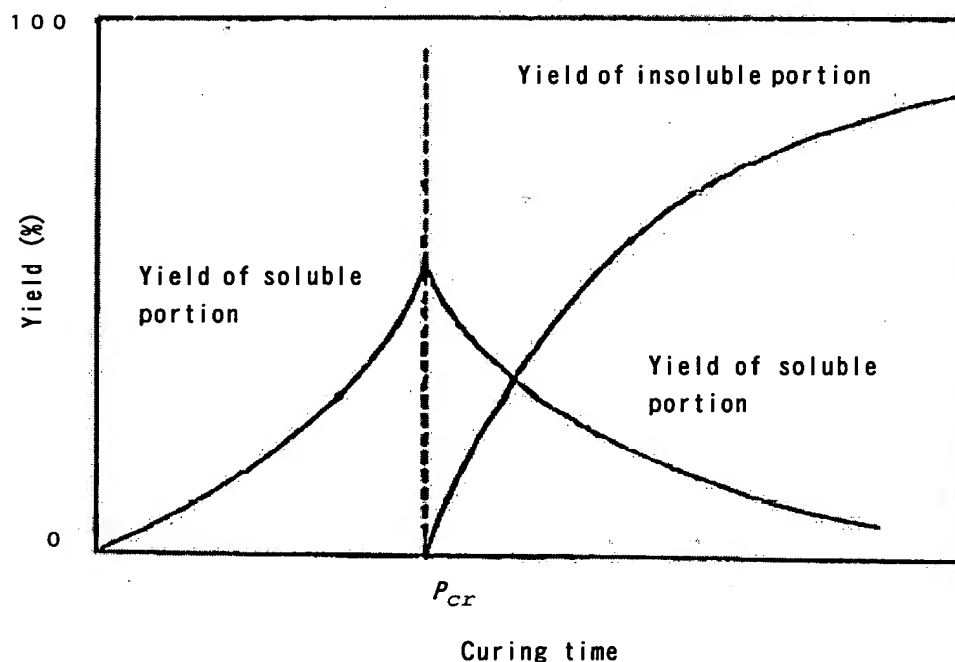


Fig. 5.23 Sol and gel yields as function of curing time

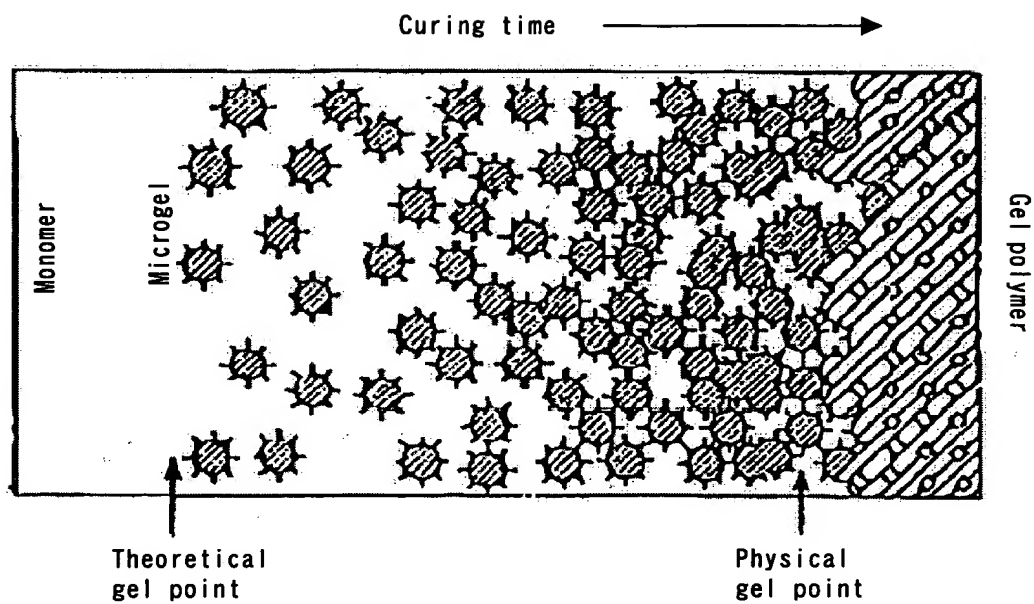


Fig. 5.24 Gel structure formed via microgel (glyptal resin)

Guide for Epoxy Resin (Nyumon Epoxy Resin)

New Polymer Library 25 (Shin Kobunshi Bunko 25)

Authors: Soichi MUROI

Hidekazu ISHIMURA

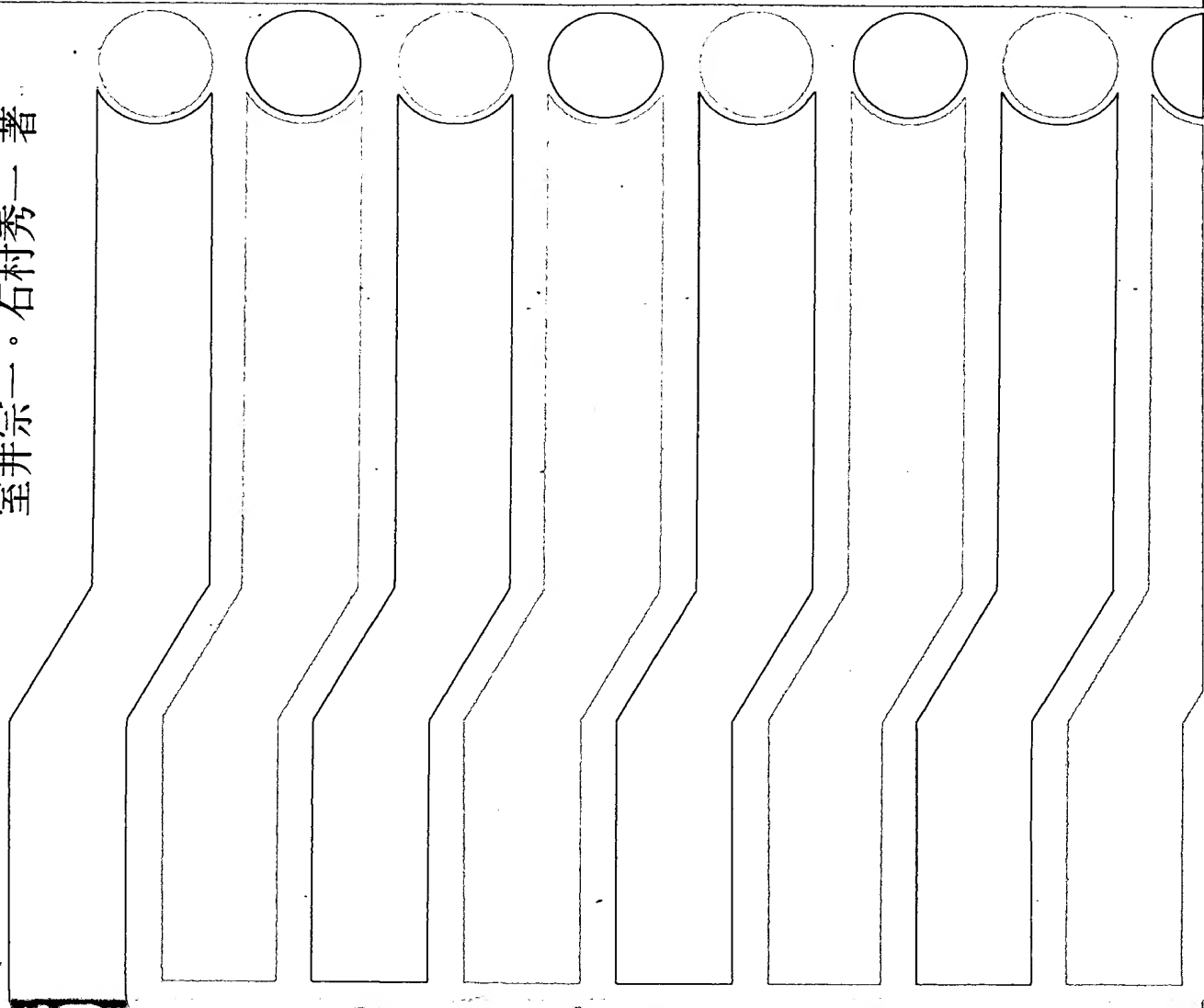
Publisher: Kobunshi Kankokai (Polymer Publishing)

1<sup>st</sup> edition, 1<sup>st</sup> printing, June 20, 1988



# 入門工本丰シ樹脂

室井宗一・石村秀一 著



## 2.2 マクロゲル化

図5.23に、硬化の進行に伴う可溶部(ゾル)と不溶部(ゲル)収率の変化を示す。初期においてはゾル収率の増加がみられるが、これは生成するミクロゲルの増加に相当すると考えられている。ところがある時点を過ぎると、反転してゾル収率が低下し始めるが、それと同時に、いままで存在しなかったゲルが発生し始め、時間とともにその量は増加する。このゲルの生成が始まるところがモルホロジー上のゲル化点(図5.23における $P_{cr}$ )である。ゲルの生成はミクロゲルからマクロゲル(macrogel)への生長を意味する。出発原料系からミクロゲルとマクロゲルを経てゲル状ポリマーの形成にいたるまでの経路を、エポキシ樹脂ではないけれども比較的近い関係にあるグリブアタル樹脂について、模式化して図5.24に示す。同図において、化学的ゲル生成点(理論的ゲル生成点)と物理的ゲル生成点(モルホ

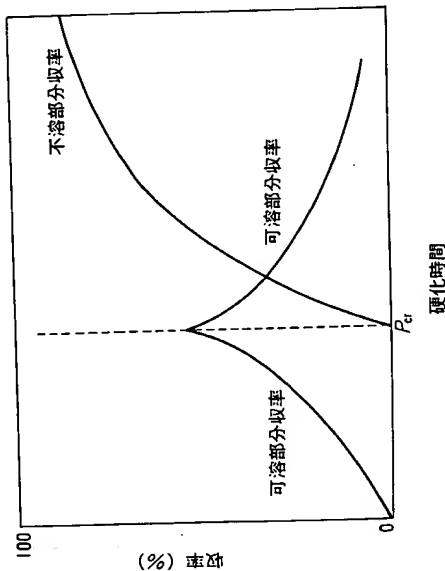


図5.23 硬化時間の関数としてのゾルとゲルの収率

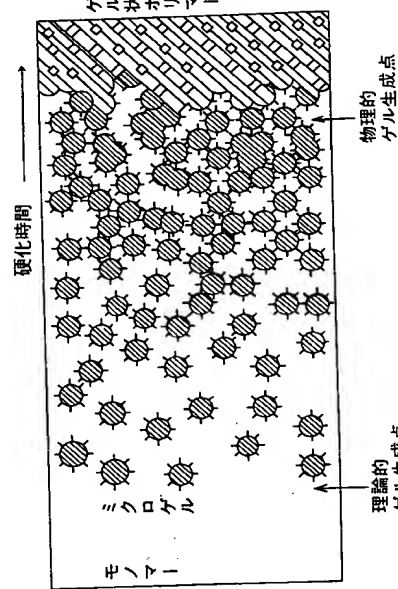


図5.24 ミクロゲルを経て形成されるゲル状構造体(グリブアタル樹脂)<sup>20)</sup>

ロロジー上のゲル生成点)がかけ離れて表示されている。化学的ゲル生成点は、均一系については理論的に計算されたそれ<sup>20-22)</sup>であり、実際に観察される物理的ゲル生成点とは異なる。明らかにこの差異は、ミクロゲルの生成によって生ずる。

## 2.3 硬化構造の形成

ミクロゲルの集合体である硬化構造のすぐれた機械的性質は、単なる分子間力だけでは説明できない。おそらくミクロゲル粒子相互の分子鎖末端の相互拡散と反応、およびミクロゲルを膨潤している出発原料が反応して相互貫通網目(interpenetrating networks: IPN)構造を形成するのである<sup>23)</sup>。機械的性質にすぐれた硬化体を得るためには高温での後硬化が重要であることを述べたが、この経験的事実は、ミクロゲル粒子を合一してしっかりした相互貫通網目構造にする処理としてホルモロジー的に理解される。

## 3. 硬化反応に伴う機械的性質の発現

すでに述べたように、エポキシ樹脂と硬化剤の反応において、初期の段階では連鎖の直線的な生長が起き、ゲル化点をこえて橋かけ構造の形成が開始される。硬化系の機械的性質は橋かけ構造の形成と同時に発現され、橋かけ密度の上昇とともに向上する。

### 3.1 硬化反応と機械的性質

図5.25に、BA樹脂をDDMを硬化剤として80°Cで6時間(ただしエポキシ基反応率に関しては2時間)、次いで180°Cに温度を上げて3時間加熱した場合について、硬化時間の関数としてのゲル分率、エポキシ基の反応率、および機械的性質の発現状態を示す。硬化反応の初期においてはまず連鎖が成長したのち橋かけ構造が形成され、系の粘度が急速に上昇し始める(ゲル化点)。以降、加熱時間とともにゲル分率は増大し続ける。180°Cで2時間の加熱でエポキシ基の95%が消失するが、それに伴ってゲル分率の増大も停止する。この段階でゲル分率は約50%である。ほとんど硬化反応が終了した時点においても、すべてが3次元網状構造化されず、この場合には半分が未連結のままにとどまっている。硬化構造の2次元化の程度は、硬化剤の種類および促進剤の存在で大きく変化して、機械的性質、とくに接着疲労強さに影響することが知られている<sup>24-26)</sup>。

エポキシ基反応率が約60%のゲル化点では、硬化系の $T_g$ は94°Cに達する。この値は高分子量の線状エポキシ樹脂であるフェノキシ樹脂の $T_g$ に相当する。ゲル化点をこえて橋かけ密度が上昇すると、 $T_g$ はさらに上昇するが、エポキシ基の反応の終えんとともにレベルオフする。

引張り強さで代表させた機械的性質はゲル化点をこえたと発現し始め、橋かけ密度とともに向上するが、80°Cで6時間程度の加熱では完全な強度発現状態には到達しない。一方伸びは連鎖成長とともに大きくなるが、ゲル化点で最高値に達し、以降橋かけ密度の上昇

室井宗一(むらい そういち)

昭和8年 金沢市に生まれる  
昭和31年 東京工業大学理学部卒業  
保土谷化学工業㈱  
大日本セロファン㈱を経て  
昭和35年 旭化成工業㈱入社  
昭和42年 工学博士(「合成樹脂ラテックスとその応用に関する研究」による)  
昭和63年 旭化成工業㈱を退職してW.R. グレースに入社  
現在同社リサーチセンター(日本)、建材開発部長  
著 書 「高分子ラテックスの化学」 高分子刊行会  
「エマルジョン・ラテックスハンドブック」 大成社(共著)  
「合成樹脂エマルジョン」 高分子刊行会(共著)  
「高分子ラテックス入門」 工文社  
「建築塗料における高分子ラテックスの応用」 工文社  
「高分子ラテックス接着剤」 高分子刊行会  
「紙塗工——高分子ラテックスの応用——」 高分子刊行会

石村秀一(いしむら ひでかず)

昭和22年 京都市に生まれる  
昭和47年 京都大学工学部修士課程終了  
昭和47年 旭化成工業㈱入社  
現在同社化成成品ゴム技術センター  
特殊化学品技術第一部・主幹研究員  
専門はエポキシ樹脂の応用開発

入門 エポキシ樹脂(新高分子文庫 25)

著 者 室井宗一・石村秀一  
発 行 者 西 口 守  
発 行 所 ㈱ 高 分 子 刊 行 会

(602) 京都市上京区智恵光院丸太町下ル  
電話 075-841-4455 (代)  
振替京都 2-3453

第1版第1刷 1988年6月20日

検印廃止

印 刷 所 大阪タイガー印刷㈱  
製 本 所 清水製本㈱

Printed in Japan

©S.Muroi, H.Ishimura

ISBN 4-7702-0043-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**